

XP-002164474

AN - 1993-096315 [12]

A - [001] 014 02& 032 034 039 041 046 052 117 122 123 13- 231 250 27& 31-
316 341 393 398 42- 51& 532 536 54& 551 567 573 575 592 593 597 600
609 681 688 724

AP - JP19910166978 19910708

CPY - YOKO

DC - A12 A25

DR - 0273-U 0437-U 1135-U

FS - CPI

IC - C08G18/69 ; C08J11/00 ; C08L21/00 ; C08L75/04

KS - 0009 0036 0211 0226 0264 0266 1059 1060 1063 1093 1097 1100 1102 1104
2014 2022 2318 2506 2541 2574 2635 2651 2682 3003 3171 3217 3252

PA - (YOKO) YOKOHAMA RUBBER CO LTD

PN - JP5017630 A 19930126 DW199312 C08L21/00 004pp

PR - JP19910166978 19910708

XA - C1993-042476

XIC - C08G-018/69 ; C08J-011/00 ; C08L-021/00 ; C08L-075/04

AB - J05017630 A powdered rubber compsn. comprises 100 pts. wt. of a powdered rubber and 5-50 pts. wt. of an adhesive soln. The adhesive soln. contains a mixt. of 100 pts. wt. of a liq. diene rubber having OH- end gps. and 100-250 pts. wt. of a polyfunctional isocyanate, the mixt. being dissolved in an inactive solvent.

- The inactive solvent is benzene, toluene, diethylether, ethyl acetate, MEK, chloroform. The polyfunctional isocyanate is MDI, TDI, TDI-dimer. The powdered rubber is of size of 8-30 mesh. The liq. diene rubber is polybutadiene, polyisoprene or isobutylene/isoprene copolymer.

- USE/ADVANTAGE - The compsn. gives prod. with good workability and storage stability. Adhesivity is high even when contaminated with a stripping agent or o(Dwg.0/0)

IW - POWDER RUBBER COMPOSITION HIGH ADHESIVE CONTAIN ADHESIVE SOLUTION
CONTAIN LIQUID POLYDIENE RUBBER POLYFUNCTIONAL ISOCYANATE

IKW - POWDER RUBBER COMPOSITION HIGH ADHESIVE CONTAIN ADHESIVE SOLUTION
CONTAIN LIQUID POLYDIENE RUBBER POLYFUNCTIONAL ISOCYANATE

NC - 001

OPD - 1991-07-08

ORD - 1993-01-26

PAW - (YOKO) YOKOHAMA RUBBER CO LTD

TI - Powdered rubber compsn. with high adhesion - contains adhesive soln.
contg. liq. diene] rubber and polyfunctional isocyanate

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5－17630

(43)公開日 平成 5 年(1993) 1 月26日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 21/00	L B S	8016－4 J		
C 0 8 G 18/69	N F C	8620－4 J		
C 0 8 J 11/00		7148－4 F		
C 0 8 L 75/04	N G G	8620－4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平3－166978	(71)出願人	000006714 横浜ゴム株式会社 東京都港区新橋 5 丁目36番11号
(22)出願日	平成 3 年(1991) 7 月 8 日	(72)発明者	岩倉 光春 神奈川県鎌倉市岡本1241－ 4
		(72)発明者	谷 明 神奈川県秦野市北矢名666番 395
		(74)代理人	弁理士 小川 信一 (外 2 名)

(54)【発明の名称】 粉末ゴム組成物

(57)【要約】

【目的】 粉末ゴムと接着剤との混合混練が簡便で作業性に優れると共に、貯蔵安定性にも優れ、かつ洗浄等の事前処理を省略しても、或いは粉末ゴムの種類に関わりなく優れた接着力を得る。

【構成】 水酸基末端を有する液状ジエン系ゴム100重量部に対し多官能イソシアネート100～250重量部を配合した混合物を不活性溶剤に溶解し、得られた接着剤溶液を粉末ゴムに配合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粉末ゴム100重量部に対し接着剤溶液5～50重量部を配合した組成物であって、該接着剤溶液が水酸基末端を有する液状ジエン系ゴム100重量部に対し多官能イソシアネート100～250重量部を配合した混合物を不活性溶剤に溶解した溶液である粉末ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ゴムブロック成形体の製造原料として有用な接着性と貯蔵安定性に優れた粉末ゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ゴルフ場の歩径路や道路等の舗装にタイル状に成形したゴムブロック成形体を使用したものがある。このゴムブロック成形体は、粉末ゴム組成物をモールドに仕込んで成形し加熱硬化することにより製造されている。上記粉末ゴム組成物としては、廃タイヤのトレッドゴムを破碎して得られた粉末ゴムに、ポリオールを加えて混合混練した後、さらにポリイソシアネートを加えて混合混練したものや、ポリオールとして水酸基末端を有するポリブタジエンを加えて混合混練した後、ポリイソシアネートを加えて混合混練したもの等が知られている。

【0003】しかしながら、上述の粉末ゴム組成物は、粉末ゴムに接着剤成分と硬化剤を二段階に分けて混合混練するため作業性が悪く、しかも貯蔵安定性に限界があるため放置しておくという欠点があった。このため、一度に大量の粉末ゴム組成物を調製しておいて、生産性よく製品を成形することができなかつた。また、粉末ゴムが離型剤や油等により僅かでも汚染されていると接着性が低下し、機械的強度に優れた製品が得られないため、洗浄等の事前処理を必要としたり、使用可能な粉末ゴムの種類が制約されるという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、粉末ゴムと接着剤との混合混練が簡便で作業性に優れると共に、貯蔵安定性にも優れ、かつ洗浄等の事前処理を省略しても、或いは粉末ゴムの種類に関わりなく優れた接着力が得られる粉末ゴム組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】このような本発明の目的は、粉末ゴム100重量部に対し接着剤溶液5～50重量部を配合した組成物であって、該接着剤溶液が水酸基末端を有する液状ジエン系ゴム100重量部に対し多官能イソシアネート100～250重量部を配合した混合物を不活性溶剤に溶解した溶液である粉末ゴム組成物により達成することができる。

【0006】本発明において、接着剤溶液に使用する不

活性溶剤とは、水酸基末端を有する液状ジエン系ゴム（以下液状ジエン系ゴムと略す）と多官能イソシアネートに対して反応性を有していないことをいう。この不活性溶剤に液状ジエン系ゴムと多官能イソシアネートとを溶解して接着剤溶液にすることにより、これをそのまま粉末ゴムに配合するだけで容易に粉末ゴム組成物にすることができる。また、不活性溶剤は粉末ゴムが少々離型剤や油で汚染されていてもこれを除去し使用可能にする。

【0007】本発明に使用する粉末ゴムとしては、加硫ゴムを破碎したものが使用され、例えば廃タイヤのトレッドゴムを破碎したものを代表的なものとして例示することができる。この粉末ゴムは、その平均粒子径が8～30メッシュのものであることが望ましい。接着剤成分の液状ジエン系ゴムとしては、ポリブタジエン、スチレン・ブタジエン共重合体ゴム、ポリイソプレン、スチレン・イソプレン共重合体ゴム、ポリペンタジエン、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体ゴム、ポリクロロプレン、イソブチレン・イソプレン共重合体ゴム、ブタジエンと炭素原子数2～15の高級アルコールのメタクリレートとの共重合体で分子量が500～50,000のもの等を挙げることができる。

【0008】液状ジエン系ゴムの硬化剤である多官能イソシアネートとしては、官能基数が2以上のジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、粗MDI、カルボジイミド変成MDI、トリフェニルメタンイソシアネート(バイエル社製“デスモジュール-R”, Desmodur-R)、トリス(4-フェニルイソシアネート)チオフォスフェート(バイエル社製“デスモジュール-RF”, Desmodur-RF)、トリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネート(TDI)付加物(日本ウレタン社製“コロネット-L”), TDIの二量体(バイエル社製“デスモジュール-TT”, Desmodur-TT)等が挙げられる。

【0009】不活性溶剤としては、上述の液状ジエン系ゴムと多官能イソシアネートに対し不活性であり、特に多官能イソシアネートのイソシアネート基と反応することがない溶剤であれば限定されるものではない。このような不活性溶剤の例としては、例えばベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、酢酸エチル等のエステル類、メチルエチルケトン(MEK)、シクロヘキサノン等のケトン類、塩化エタン、クロロホルム、四塩化炭素等の塩素化炭化水素類等が挙げられる。これらの不活性溶剤は単独で使用してもよいし、又は混和性のある2種以上の溶剤を混合して使用してもよい。

【0010】接着剤溶液は、上述の不活性溶剤に液状ジエン系ゴムと多官能イソシアネートを溶解することにより容易に調製することができる。この接着剤溶液中には、液状ジエン系ゴム100重量部当たり多官能イソシ

アネート100～250重量部の配合組成にして不活性溶剤中に溶解させる必要がある。多官能イソシアネートの量が100重量部未満では接着剤溶液が十分な接着力を発揮しない。また、250重量部を越えると硬化後の接着剤の柔軟性が低下し、製品のゴムブロック成形体の柔軟性や弾性が低下する。また、この接着剤溶液において、その配合成分の液状ジエン系ゴムと多官能イソシアネートの濃度が50～80重量%になるように調整することが望ましい。この濃度を50重量%以上にするにより接着剤溶液としての良好な接着性を確保することができる。また、溶剤量が少なくなるので粉末ゴム組成物を成形する時の作業性を向上する。他方、濃度を80重量%以下にすることにより良好な貯蔵安定性を確保し、粉末ゴムに対し良好な親和性を付与するようにする。この接着剤溶液は、粉末ゴム100重量部に対し5～50重量部を配合する必要がある。接着剤溶液の配合量が5重量部未満では粉末ゴム相互間の接着性が不十分になり、ゴムブロック成形体等の製品の機械的強度が低下する。また、50重量部を越えると粉末ゴム粒子の周囲に接着性成分を均一に付着することが困難になり、製品の物性が低下する。

【0011】本発明の粉末ゴム組成物には、必要に応じて顔料等の着色剤、老化防止剤等の配合剤を添加することができる。本発明の粉末ゴム組成物は、これをゴムブロック成形体に成形するとき、適宜金型に充填し、加熱することにより溶剤が蒸発し、液状ジエン系ゴムと多官能イソシアネートとの反応が進行して硬化すると同時に*

*粉末ゴム同士を相互に接合一体化させることができる。また、この粉末ゴム組成物はゴムブロック成形体のような成形用原料のほかに、スプレーやコーティング用の塗料としても使用することが可能である。

【0012】

【実施例】表1に示す配合組成の接着剤A、B、C、D及びEをそれぞれ表2に示す量ずつ粉末ゴムと配合して粉末ゴム組成物を調製した。これらの粉末ゴム組成物について、貯蔵安定性の尺度として下記の常温硬化性及び

ゴム物性を測定したところ、表2に示す結果が得られた。常温硬化性：各粉末ゴム組成物を25℃で混合混練した後、25℃で85RHの雰囲気下で放置し1～9時間経過後の硬化状態を観察し、この硬化状態を次の基準により判定した。

- ・未硬化：粉末ゴムが粉末状を保持している状態
- ・やや硬化：粉末ゴムが相互に接合しているが、簡単にほぐすことができる状態
- ・硬化：粉末ゴムがほぐすことができないように相互に接合一体化した状態

ゴム物性：JISK6301に規定されている方法に準じて、160℃で10分間加熱硬化した厚さ1cmのゴムシートよりダンベルを打ち抜き、このダンベルの引張強さ(Kg/cm²)、伸び(%)及び比重を測定した。

【0013】

表1

	接着剤の種類				
	A	B	C	D	E
R45HT ¹⁾	100	100	---	100	100
MDI ²⁾	100	200	---	---	---
粗MDI	---	---	---	100	---
デスモジュールR	---	---	---	---	250
酢酸エチル	100	100	---	100	100
Poly BD MC-50 ³⁾	---	---	100	---	---

1)：出光石油化学社製の水酸基末端を有するポリブタジエン

2)：粗製ジフェニルメタンジイソシアネート

3)：出光石油化学社製のポリブタジエン系プレポリマー※

※(イソシアネート量5.0%，25℃における粘度65センチポイズ)

【0014】

表2

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例
ゴ ム 組 成 物	粉末ゴム ¹⁾		1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
	接 着 剤	A	1 0	— — —	— — —	— — —	— — —
		B	— — —	8	— — —	— — —	— — —
		C	— — —	— — —	— — —	— — —	8
		D	— — —	— — —	8	— — —	— — —
	E	— — —	— — —	— — —	1 0	— — —	
常 温 硬 化 性	1時間		未硬化	未硬化	未硬化	未硬化	未硬化
	3時間		同 上	同 上	同 上	同 上	同 上
	5時間		同 上	同 上	同 上	同 上	同 上
	7時間		同 上	同 上	同 上	同 上	同 上
	9時間		同 上	同 上	同 上	同 上	硬 化
引張強さ (Kg/cm ²)			1 5	1 6	1 6	1 4	1 5
伸び (%)			7 0	6 0	8 0	5 0	1 4 0
比 重			0. 91	0. 97	0. 95	0. 93	0. 95

表2中、粉末ゴムの平均粒子径は8〜30メッシュにした。

【0015】表2から、本発明の配合組成を有する実施例1〜4の粉末ゴム組成物は、9時間経過後も硬化せず優れた貯蔵安定性を有しており、硬化後の物性も引張強さと比重に差はなく、良好な伸びを有していた。これに

【0016】

30 * 【発明の効果】本発明によれば、不活性溶剤に水酸基末端を有する液状ジエン系ゴムと多官能イソシアネートとの特定量を溶解した接着剤溶液を使用し、この接着剤溶液に粉末ゴムを配合するようにしたので、粉末ゴム組成物の調製が簡便で作業性に優れ、しかも得られた粉末ゴム組成物の貯蔵安定性に優れているので大量に生産することができ生産性を向上することができる。また、接着剤溶液が溶剤を含むため、粉末ゴムが少々離型剤や油で汚染されていても、或いは粉末ゴムの種類に関係なく強力な接着性を得ることができる。

PTO 08-8011

CC = JP
19930126
Kokai
05017630

POWDER RUBBER COMPOSITION
[Funmatsu gomu sosei butsu]

Mitsuharu Kamakura et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
WASHINGTON, D.C. SEPTEMBER 2008
TRANSLATED BY: THE MCELROY TRANSLATION COMPANY

PUBLICATION COUNTRY	(19):	JP
DOCUMENT NUMBER	(11):	05017630
DOCUMENT KIND	(12):	Kokai
PUBLICATION DATE	(43):	19930126
APPLICATION NUMBER	(21):	3166978
APPLICATION DATE	(22):	19910708
INTERNATIONAL CLASSIFICATION ⁵	(51):	C 08 L 21/00 C 08 G 18/69 C 08 J 11/00 C 08 L 75/04
INVENTORS	(72):	Mitsuharu Kamakura et al.
APPLICANT	(71):	000006714 Yokohama Rubber Co.
TITLE	(54):	POWDER RUBBER COMPOSITION
FOREIGN TITLE	[54A]:	Funmatsu gomu sosei butsu

Claims

1. A powder rubber composition characterized by the fact that, as a composition by blending 5-50 parts by weight of an adhesive solution with respect to 100 parts by weight of powder rubber, said adhesive solution is a solution by the dissolution of a mixture by blending 100-250 parts by weight a multifunctional isocyanate with respect to 100 parts by weight a liquid diene type rubber having a hydroxyl group terminal end in an inert solvent.

Detailed explanation of the invention

[0001]

Industrial application field

The present invention relates to a powder rubber composition excellent in adhesiveness and storage stability that is useful as a raw material for the manufacture of a rubber block molded body.

[0002]

Prior art

Conventionally, in golf field walking paths, roads or other pavements, those using rubber-block molded bodies by molding into a tile form are available. These rubber-block molded bodies have been manufactured by charging a powder rubber composition into a mold, molding, heating and curing. As the powder rubber composition mentioned above, a material obtained by adding a polyol into a powder rubber by crushing the tread rubber of scrap tires, mixing and kneading, and then further adding polyisocyanate, mixing and kneading, or a material obtained by adding polybutadiene having a hydroxyl group terminal end as a polyol, mixing and kneading, and then adding polyisocyanate, mixing and kneading, or the like has been known.

[0003]

However, the operability is poor for the powder rubber composition described above since mixing and kneading are carried out by dividing the adhesive component and the curing agent in the powder rubber into two stages. Furthermore, since there is a limit in the storage stability, there has been a disadvantage in which curing is difficult if it is allowed to stand. For this reason, it has been impossible to prepare a large amount of a powder rubber composition once and mold the product at a good productivity. Furthermore, if powder rubber is contaminated even slightly with a mold releasing agent, an oil or the like, adhesiveness is decreased and a product excellent in mechanical strength cannot be obtained. Thus, washing or another pretreatment is required. There has been a problem in which the type of the usable powder rubber is restricted.

[0004]

Problems to be solved by the invention

The objective of the present invention is to provide a powder rubber composition for which the mixing and kneading of the powder rubber and the adhesive are simple, the operability is excellent and, at the same time, storage stability is excellent. Furthermore, even with the omission of washing or another pretreatment, or regardless of the type of the powder rubber, an excellent adhesion force can be obtained.

[0005]

Means to solve the problems

Such an objective of the present invention can be achieved with a powder rubber composition characterized by the fact that, composed by blending 5-50 parts by weight of an adhesive solution with respect to 100 parts by weight of powder rubber, said adhesive solution is a solution by the dissolution of a mixture blending 100-250 parts by weight a multifunctional isocyanate with respect to 100 parts by weight a liquid diene type rubber having a hydroxyl group terminal end in an inert solvent.

[0006]

As the inert solvent for use in the adhesive solution in the present invention refers to one having no reactivity with respect to the liquid diene type rubber having a hydroxyl group terminal end (to be simply called liquid diene type rubber hereafter) and the multifunctional isocyanate. By the dissolution of the liquid diene type rubber and the multifunctional isocyanate in this inert solvent to yield an adhesive solution, by simply blending this in the powder rubber as such, a powder rubber composition can be obtained easily. Furthermore, for the inert solvent, even if the rubber powder is contaminated slightly by the mold releasing agent or the oil, it can be removed, and this can be used.

[0007]

As the powder rubber that can be used in the present invention, the material by crushing of vulcanized rubber can be used. For example, the material by crushing of the tread rubber of scrap tires can be exemplified as a typical material. It is desirable that this powder rubber has an average particle diameter of 8-30 mesh. As the liquid diene type rubber of the adhesive component, polybutadiene, styrene-butadiene copolymer rubber, polyisoprene, styrene-isoprene copolymer rubber, polypentadiene,

acrylonitrile-butadiene copolymer rubber, polychloroprene, isobutylene-isoprene copolymer rubber, a copolymer of butadiene and a methacrylate of a higher alcohol with 2-15 carbon atoms and with a molecular weight of 500-50,000, and so on can be mentioned.

[0008]

As multifunctional isocyanate as the curing agent of the liquid diene type rubber, having the number of functional groups of 2 or more, diphenyl methane diisocyanate (MDI), raw MDI, carbodiimide modified MDI, triphenyl methane isocyanate ("Desmodur-R", manufactured by Bayer Co.), tris (4-phenyl isocyanate) thiophosphate ("Desmodur-RF", manufactured by Bayer Co.), triline [transliterated] diisocyanate (TDI) adduct of trimethylol propane ("Coronate L," manufactured by Nippon Urethane Co.), the dimer of the TDI ("Desmodur-TT", manufactured by Bayer Co.), and so on can be mentioned.

[0009]

As the inert solvent, there is no restriction as long as it is a solvent inert with respect to the liquid diene type rubber and the multifunctional isocyanate described above, in particular, free from reaction with the isocyanate group of the multifunctional isocyanate. As the examples of such an inert solvent, for example, benzene, toluene or other aromatic hydrocarbons, diethyl ether, dioxane, tetrahydrofuran or other ethers, ethyl acetate or other esters, methyl ethyl ketone (MEK), cyclohexane or other ketones, ethane chloride, chloroform, carbon tetrachloride or other chlorinated hydrocarbons and so on can be mentioned. These inert solvents can be used alone, or two or more the solvents having miscibility can be mixed for use.

[0010]

The adhesive solution can be easily prepared by the dissolution of the liquid diene type rubber and the multifunctional isocyanate in the inert solvent mentioned above. In this adhesive solution, it is necessary to make a blended composition of 100-250 parts by weight of the multifunctional isocyanate per 100 parts by weight of the liquid diene type rubber for dissolution in the inert solvent. If the amount of the multifunctional isocyanate is less than 100 parts by weight, a sufficient adhesion force is not exhibited. Furthermore, if it is more than 250 parts by weight, the softness of the adhesive after curing is decreased, and the softness or the elasticity of the rubber block molded body of the product is decreased. Furthermore, it is desirable that this adhesive solution is prepared so that the concentration of the liquid diene type rubber and the multifunctional isocyanate as its blended components is 50-80 wt%.

By having this concentration at more than 50 wt%, the good adhesiveness of the adhesive solution can be maintained. Furthermore, since the amount of the solvent is small, the operability during the molding of the powder rubber composition is improved. On the other hand, by having the concentration at less than 80 wt%, good storage stability is maintained reliably, and good affinity with respect to the powder rubber is rendered. It is necessary that this adhesive solution is blended at 5-50 parts by weight with respect to 100 parts by weight of the powder rubber. If the blending amount of the adhesive solution is less than 5 parts by weight, the adhesiveness between powder rubber [particles] will be insufficient, and the mechanical strength of the product of the rubber block molded body or the like will decrease. Furthermore, if it is more than 50 parts by weight, it will be difficult to adhere uniformly the adhesive component around the powder rubber particles, and the physical properties of the product will decrease.

[0011]

In the powder rubber composition of the present invention, if necessary, a pigment or other coloring agents, an aging inhibitor or other blending agents can be added. The powder rubber composition of the present invention, when this is molded into the rubber block molded body, is charged into an appropriate mold. By heating, the solvent is evaporated, and the reaction between the liquid diene type rubber and the multifunctional isocyanate proceeds. At the same time as curing, the powder rubber particles can be bonded with each other to form a body. Furthermore, with this powder rubber composition, in addition to the raw material for use in molding like the rubber block molded body, it is also possible for use as the coating material for spraying or coating use.

[0012]

Application examples

The adhesives A, B, C, D and E of the blended compositions shown in Table 1 were blended respectively with the powder rubber at the amount shown in Table 2 for the preparation of powder rubber compositions. In regard to these powder rubber compositions, the following ambient temperature curing characteristics and rubber properties as the measures of the storage stability were measured. The results shown in Table 2 were obtained.

Ambient temperature curing characteristics: Each of the powder rubber compositions was mixed and kneaded at 25°C and then allowed to stand in an atmosphere at 25°C and 85 [%] RH for 1-9 h. The cured state was then observed, and this cured state was judged according to the following criteria.

- Uncured: A state in which the powder rubber is maintained in a powder state.
- Somewhat cured: A state in which the powder rubber particles are bonded with each other but can be loosened easily.

- Cured: A state in which the powder rubber particles are bonded with each other into one body so that they cannot be loosened.

- Rubber properties: In accordance to the method specified in JIS K6301, a dumbbell was stamped out from a rubber sheet with a thickness of 1 cm subjected to heating curing at 160°C for 10 min. The tensile strength (kg/cm²), the elongation (%) and the specific gravity of this dumbbell were measured.

TABLE 1

	① 接着剤の種類				
	A	B	C	D	E
R45HT ¹⁾	100	100	---	100	100
MDI ²⁾	100	200	---	---	---
② 粗MDI	---	---	---	100	---
デスモジュールR	---	---	---	---	250
③ 酢酸エチル	100	100	---	100	100
Poly BD MC-60 ³⁾	---	---	100	---	---

1): Polybutadiene having a hydroxyl group terminal end manufactured by Idemitsu Petrochemical Co.

2): Raw diphenyl methane diisocyanate

3): Polybutadiene type polymer manufactured by Idemitsu Petrochemical Co. (isocyanate amount 5.0%, viscosity at 25°C being 65 centipoises)

Key: 1 Type of the adhesive

2 Raw MDI

Desmodur R

3 Ethyl acetate

[0014]

TABLE 2

		1				2
		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例
3	4	100	100	100	100	100
ゴム組成物	A	10	---	---	---	---
	B	---	8	---	---	---
	C	---	---	---	---	8
	D	---	---	8	---	---
	E	---	---	---	10	---
6	7	未硬化	未硬化	未硬化	未硬化	未硬化
	1時間	同上	同上	同上	同上	同上
	3時間	同上	同上	同上	同上	同上
	5時間	同上	同上	同上	同上	同上
	7時間	同上	同上	同上	同上	同上
		同上	同上	同上	同上	硬化
11	引張強さ (Kg/cm ²)	15	16	16	14	15
	伸び (%)	70	60	80	50	140
	比重	0.91	0.97	0.95	0.93	0.95

- Keys: 1 Application Example ____
- 2 Comparative example
- 3 Rubber composition
- 4 Powder rubber ¹⁾
- 5 Adhesive
- 6 Ambient temperature curing characteristics
- 7 ____ h
- 8 Uncured

9	Ditto
10	Cured
11	Tensile strength (kg/cm ²)
	Elongation (%)
	Specific gravity

In Table 2, the average particle diameter of the powder rubber was 8-30 meshes.

[0015]

From Table 2, the powder rubber compositions of Application Examples 1 to 4 having the blended composition of the present invention did not cure even after the elapse of 9 h and had excellent storage stability. In regard to the properties after curing, there was no difference in the tensile strength or the specific gravity either. They have good elongation. In contrast to this, for the comparative example that does not satisfy the blended composition of the present invention, it cured at the point in time when 9 h elapsed. Not only the storage stability was poor, but, also, the elongation after curing increased markedly.

[0016]

Effect of the invention

According to the present invention, an adhesive solution by the dissolution of specific amounts of the liquid diene type rubber having a hydroxyl group terminal end and the multifunctional isocyanate in the inert solvent is used, and the powder rubber is blended in this adhesive solution. Thus, the preparation of the powder rubber composition is simple and convenient, and the operability is excellent. Furthermore,

it is excellent in the storage stability of the powder rubber composition. Mass production is possible, and the productivity can be improved. Furthermore, since the adhesive solution contains a solvent, even if the powder rubber is slightly contaminated with a releasing agent or oil, or regardless of the type of the powder rubber, strong adhesiveness can be obtained.